

공개특허특1999-014879

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl. 6
C08G 85/00
C08F 297/00(11) 공개번호 특1999-014879
(43) 공개일자 1999년02월25일

(21) 출원번호	특1997-708224		
(22) 출원일자	1997년11월18일		
번역문제출일자	1997년11월18일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 96/002200	(87) 국제공개번호	WO 97/006202
(86) 국제출원출원일자	1996년08월05일	(87) 국제공개일자	1997년02월20일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다,		

EA EURASIAN특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 대한민국, 카자흐스탄, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽골, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르,

(30) 우선권주장	95-2045471995년08월10일일본(JP)
(71) 출원인	가타오카가즈노리 일본 치바켄 가시와시 오무로 1083-4
(72) 발명자	가타오카가즈노리 일본 치바켄 가시와시 오무로 1083-4 가토마사오 일본 이바라키켄 쓰쿠바시 가미히로오카 460-167 나가사키유키오 일본 이바라키켄 기타소마군 모리야초 게야키다이 3-5-17 오카노데루오 일본 치바켄 이치카와시 고노다이 6-12-12
(74) 대리인	이병호 최달용

심사청구 : 없음

(54) 양쪽 말단에 관능기를 갖는 블록 중합체

요약

본 발명은 분자의 양쪽 말단에 관능기를 가지며, 친수성/소수성 세그먼트로 이루어진 블록 중합체를 제공한다. 양

쪽 말단의 관능기로서는, α -말단에 아미노기, 카복실기 또는 머캅토기를, 한편, ω -말단에 수산기, 카복실기, 알데히드기, 비닐기 등을 가지며, 친수성 세그먼트는 폴리옥시에틸렌으로 이루어지고, 소수성 세그먼트는 락티드, 락톤 또는 (메트)아크릴산 에스테르로부터 유도된다. 본 발명의 블록 중합체는 고분자 미셀을 형성하며, 생체 적합성 재료 등에 이용할 수 있다.

명세서

기술분야

본 발명은, 양쪽 말단에 관능기를 갖는 블록 중합체, 이의 제조방법 및 이의 고분자 미셀(micelle)에서의 사용에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은, 양쪽 말단에 관능기를 가지며, 주쇄에 친수성 세그먼트로서 폴리옥시에틸렌 쇄를, 그리고 소수성 세그먼트로서 폴리에스테르 또는 (메트)아크릴산 유도체에 유래하는 쇄를 갖는 블록 중합체를 개시한다.

또한, 본 발명에서 말하는 중합체란 단어는 올리고머를 포함하는 개념으로 사용하고 있다.

배경기술

폴리에틸렌 옥사이드와 같은 친수성 고분자와 다른 소수성 고분자를 분자 레벨에서 결합시킨 친수/소수형의 블록 중합체로 이루어지는 고분자 미셀 혹은 나노스피어(nanosphere)는 약물 담지용 담체 등으로서 주목되고 있다. 고분자 미셀 및 나노스피어의 제조는 친수성 중합체와 소수성 중합체를 분자 레벨에서 결합시킨 친수/소수형 블록 중합체에 의해서 달성되고 있다.

그러나, 종래법에 의한 친수/소수형 블록 중합체의 제조 방법에서는 그 말단 관능기를 도입하기 위해서는 한계가 있고, 메톡시 또는 하이드록실기 등의 한정된 관능기를 갖는 블록 중합체가 제안되어 있는 것에 지나지 않는다. 특히, 미셀의 표면에 임의의 반응성 관능기를 임의의 비율로 도입하는 것에 성공하면, 의약 등의 생체내 표적 지향화 등에 유리하게 사용할 수 있는 기능적 고분자 미셀을 제공하는 것이 가능하게 될 것이다.

따라서, 본 발명의 목적은 고분자 미셀을 형성할 수 있는 다기능 고분자로서, 고분자 주쇄의 양쪽 말단에 각각 관능기를 갖는 블록 중합체를 제공하는 것에 있다.

발명의개시본 발명자 등은 임의의 종류의 보호된 아미노기, 카복실기 또는 머캅토기 및 수산기를 갖는 알킬렌, 페닐렌 또는 페닐알킬렌 유도체를 이탈 중합의 개시제로서 이용하고, 단량체로서 에틸렌 옥사이드 및 락티드 또는 락톤 또는 (메타)아크릴산 에스테르를 중합시키고, 필요에 따라, 친전자제를 반응시키면, 분자의 하나의 말단에, 경우에 따라, 보호된 아미노기, 카복실기 또는 머캅토기를 갖고, 또 하나의 말단에 다양한 관능기를 갖는 블록 중합체를 용이하게 제공할 수 있는 것을 발견하였다.

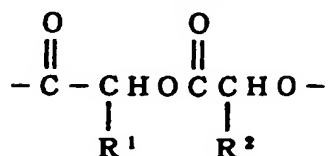
더우기, 이렇게 해서 수득되는 블록 중합체는, 수성 용매 중에서 극히 안정한 고분자 미셀을 형성하는 것도 확인하였다.

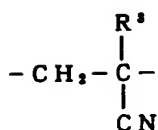
따라서, 본 발명에 의하면, 화학식 I의 분자의 양쪽 말단에 각각 관능기를 갖는 블록 중합체가 제공된다.

[화학식 I]

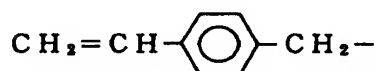


상기 화학식 I에서, X는, 경우에 따라, 1 또는 2개의 아미노 보호기에 의해 차단된 아미노기, 카복시 보호기에 의해 차단된 카복실기 및 머캅토 보호기에 의해 차단된 머캅토기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환기를 갖는 탄소 수 1 내지 10의 알킬기, 또는 상기 치환기를 벤젠 환에 갖는 페닐기 또는 페닐알킬기를 나타내고, Y는 화학식

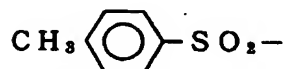




의 반복 단위(여기서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고, R³은 수소원자 또는 메틸기를 나타내며, R⁴는, 경우에 따라, 수산기로 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고, q는 2 내지 5의 정수이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 기이며, Z는, 수소원자, 아크릴로일기(CH₂=CH-CO-), 메타크릴로일기(CH₂=C(CH₃)-CO-), 비닐벤질기(



), 아릴기(CH₂=CH-CH₂-), 파라톨루엔설포닐기(



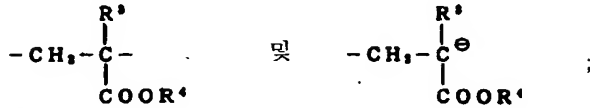
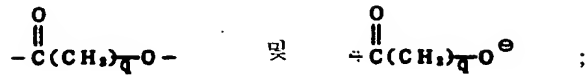
), 머캅토기, 경우에 따라, 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 일치환되거나 이치환된 아미노기를 갖는 알킬기, 카복실기 또는 이의 에스테르기를 갖는 알킬기, 아세탈기를 갖는 알킬기 및 할로겐 원자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 관능기를 나타내고, m 및 n은 독립적으로 2 내지 10,000의 정수이다.

상기 블록 중합체는, 본 발명에 따르면, 화학식 II의 이탈 중합체로부터 용이하게 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명에 의하면, 화학식 II의 이탈 중합체를 출발원료로서 사용하는 화학식 I의 블록 중합체의 제조방법 및 이의 제조방법에 추가하여, 예를 들면, 또 다른 친수성 또는 소수성 세그먼트를 갖는 블록 중합체의 제조에도 사용할 수 있는 화학식 II의 이탈 중합체 자체도 제공된다.

[화학식II]



상기 화학식 II에서, X_a는 1 또는 2개의 아미노 보호기에 의해 차단된 아미노기, 카복시 보호기에 의해 차단된 카복실기 및 머캅토 보호기에 의해 차단된 머캅토기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환기를 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 상기 치환기를 벤젠 환에 갖는 페닐기 또는 페닐알킬기를 나타내고, Y 및 Y_a는 각각 화학식



의 기(여기서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고, R^3 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내며, R^4 는, 경우에 따라, 수산기에 의해 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고, q 는 2 내지 5의 정수이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 기이며, M^+ 는 리튬, 나트륨, 칼륨 및 세슘으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 알칼리 금속의 양이온을 나타내고, n 및 m 은 독립적으로 2 내지 10,000의 정수이다.

또한, 화학식 I의 블록 중합체는, 용매 중에서 처리함으로써, 이를 활성 성분으로서 포함하게 되는 안정한 고분자 미셀을 형성한다. 따라서, 본 발명에 의하면, 이와 같은 고분자 미셀도 제공된다.

이렇게 해서 제공되는 화학식 I의 블록 중합체 및 이것으로부터 제조된 고분자 미셀은, 이들의 구성 성분으로부터 이해할 수 있는 바와 같이 생체 친화성 또는 생물학적 이용 능력이 높은 것을 예측 기대할 수 있다. 따라서, 그대로, 혹은 양쪽 말단 관능기 중의 하나 또는 둘 다를 이용하여, 또 다른 중합체로서, 예를 들면, 생체에 직접 적용되는 재료, 예를 들면, 의학 담지용 담체 재료 등에 이용할 수 있고, 또한 특히 본 발명의 제3 태양에 따라서, 수성 용매 중에서 극히 안정한 고분자 미셀을 제공할 수 있기 때문에, 생체 내의 표적 지향성 의학 담체로서도 유용하다.

발명의 상세한 설명

화학식 I의 블록 중합체는 기 X가 보호될 수 있는 아미노기, 카복실기 또는 머캅토기를 치환기로서 갖기 때문에, 이들은 보호된 채로 또는 보호기의 이탈에 의해서, 중합체의 하나의 말단에 유리된 관능기를 담지한다. 본 명세서에서는 해당 말단을 편의상 α -말단이라고 칭한다.

상기의 보호기는, 해당 기술 분야에서 상용되고 있는 아미노 보호기, 카복시 보호기 및 머캅토 보호기로서, 가수분해 또는 접촉 수소화 등에 의해 이탈될 수 있고, 더우기 본 발명에 따르는 이탈 중합에 악영향을 미치게 하지 않는 것이면, 어느것이라도 좋다.

아미노 보호기의 구체적인 것으로서는, 아미노기의 질소원자와 시프 염기(이미노기)를 형성하는, 벤젠 환이 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 특히 메틸기, 또는 할로겐 원자, 특히 불소 또는 염소에 의해서 치환될 수 있고, 벤질리덴기, 바람직하게는 비치환 벤질리덴기; 탄소수 1 내지 5의 알콕시카보닐, 특히 tert-부톡시카보닐기; 및 탄소수 1 내지 3의 알킬기 및 페닐기로부터 선택된 기를 3개 갖는 실릴기, 특히 트리메틸실릴, 트리에틸실릴 및 디메틸페닐실릴기 등을 들 수 있다. 아미노 보호기에 의해서 차단된 아미노기로는, 일정한 환원에 의해 아미노기를 형성하는 시아노기도 포함된다.

카복시 보호기의 구체적인 것으로서는, 카복실기와 에스테르의 일부를 구성하는, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 특히 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, iso-프로폭시, n-부톡시, tert-부톡시, 페닐 치환된 메톡시, 특히 벤질옥시, 디페닐메톡시 및 트리페닐메톡시기를 들 수 있다. 카복시 보호기에 의해서 차단된 카복실기에는 일정한 가수분해에 의해 카복실기를 형성하는 시아노기도 포함된다.

머캅토 보호기의 구체적인 것으로서는, 페닐, 벤질, 트리메틸실릴, 아세틸, o, m, p-메틸벤질, 트리에틸실릴, o, m, p-톨릴 및 tert-부틸디메틸실릴기를 들 수 있다.

한편, 기 X를 구성하는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로서는, 직쇄 또는 측쇄 알킬렌기를 형성할 수 있는 것으로, 구체적으로는, 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필, n-부틸, sec-부틸, n-펜틸, sec-펜틸, n-헥실, 헵틸 및 덴실기이고, 특히 메틸, 에틸, n-프로필 및 n-부틸기를 들 수 있다.

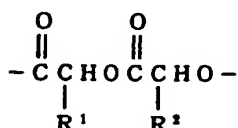
또한, 기 X는 페닐 또는 페닐알킬, 특히 벤질, 페네틸로 구성되어 있어도 좋다.

따라서, 아미노 보호기를 갖는 기 X(즉, Xa의 일부)의 구체적인 것으로는, 한정되는 것은 아니지만, 1- 또는 2-벤잘아미노에틸기, 1-, 2- 또는 3-벤잘아미노프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-벤잘아미노부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-벤잘아미노펜틸기, 2-, 3- 또는 4-벤잘아미노페닐기, 2-, 3- 또는 4-벤잘아미노벤질기, 2-, 3- 또는 4-벤잘아미노페네틸기, N,N-(비스트리메틸실릴)아미노에틸기, 1- 또는 2-N, N-(비스트리메틸실릴)아미노에틸기, 1-, 2- 또는 3-N, N-(비스트리메틸실릴)아미노프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-N,N-(비스트리메틸실릴)아미노부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-N,N-(비스트리메틸실릴)아미노펜틸기, 2-, 3- 또는 4-N,N-(비스트리메틸실릴)아미노페닐기, 2-, 3- 또는 4-N, N-(비스트리메틸실릴)아미노벤질기, 2-, 3- 또는 4-N,N-(비스트리메틸실릴)아미노페네틸기, N-트리메틸실릴-N-메틸아미노에틸기, 1- 또는 2-N-트리메틸실릴-N-메틸아미노에틸기, 1-, 2- 또는 3-N-트리메틸실릴-N-메틸아미노프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-N-트리메틸실릴-N-메틸아미노부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-N-트리메틸실릴-N-메틸아미노펜틸기, 2-, 3- 또는 4-N-트리메틸실릴-N-메틸아미노페닐기, 2-, 3- 또는 4-N-트리메틸실릴-N-메틸아미노벤질기, 2-, 3- 또는 4-N-트리메틸실릴-N-메틸아미노페네틸기, N-트리메틸실릴-N-에틸아미노에틸기, 1- 또는 2-N-트리메틸실릴-N-에틸아미노에틸기, 1-, 2- 또는 3-N-트리메틸실릴-N-에틸아미노프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-N-트리메틸실릴-N-에틸아미노부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-N-트리메틸실릴-N-에틸아미노펜틸기, 2-, 3- 또는 4-N-트리메틸실릴-N-에틸아미노페닐기, 2-, 3- 또는 4-N-트리메틸실릴-N-에틸아미노벤질기, 2-, 3- 또는 4-N-트리메틸실릴-N-에틸아미노페네틸기, 디메틸아미노에틸기, 1- 또는 2-디메틸아미노에틸기, 1-, 2- 또는 3-디메틸아미노프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-디메틸아미노부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-디메틸아미노펜틸기, 2-, 3- 또는 4-디메틸아미노페닐기, 2-, 3- 또는 4-디메틸아미노벤질기, 2-, 3- 또는 4-디메틸아미노페네틸기, 디에틸아미노에틸기, 1- 또는 2-디에틸아미노에틸기, 1-, 2- 또는 3-디에틸아미노프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-디에틸아미노부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-디에틸아미노펜틸기, 2-, 3- 또는 4-디에틸아미노페닐기, 2-, 3- 또는 4-디에틸아미노벤질기, 2-, 3- 또는 4-디에틸아미노페네틸기 등을 들 수 있다. 또한, 보호기가 벤질리덴 이외의 경우에는, 보호된 아미노기는, 메틸아미노, 에틸아미노 또는 프로필아미노의 보호 아미노기 또는 시아노기일 수 있다.

또한, 카복시 보호기를 갖는 기 X(즉, Xa의 일부)의 구체적인 것으로는, 한정되는 것은 아니지만, 메톡시카보닐메틸기, 1- 또는 2-메톡시카보닐에틸기, 1-, 2- 또는 3-메톡시카보닐프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-메톡시카보닐부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-메톡시카보닐펜틸기, 2-, 3- 또는 4-메톡시카보닐페닐기, 2-, 3- 또는 4-메톡시카보닐벤질기, 2-, 3- 또는 4-메톡시카보닐페네틸기, 에톡시카보닐메틸기, 1- 또는 2-에톡시카보닐에틸기, 1-, 2- 또는 3-에톡시카보닐프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-에톡시카보닐부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-에톡시카보닐펜틸기, 2-, 3- 또는 4-에톡시카보닐페닐기, 2-, 3- 또는 4-에톡시카보닐벤질기, 2-, 3- 또는 4-에톡시카보닐페네틸기, tert-부톡시카보닐메틸기, 1- 또는 2-tert-부톡시카보닐에틸기, 1-, 2- 또는 3-tert-부톡시카보닐프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-tert-부톡시카보닐부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-tert-부톡시카보닐펜틸기, 2-, 3- 또는 4-tert-부톡시카보닐페닐기, 2-, 3- 또는 4-tert-부톡시카보닐벤질기, 2-, 3- 또는 4-tert-부톡시카보닐페네틸기, 3-시아노프로필기와 같은 니트릴기 등을 들 수 있다.

또한, 머캅토 보호기를 갖는 기 X(즉, Xa의 일부)의 구체적인 것으로는, 한정되는 것은 아니지만, 페닐머캅토메틸기, 1- 또는 2-페닐머캅토에틸기, 1-, 2- 또는 3-페닐머캅토프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-페닐머캅토부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-페닐머캅토펜틸기, 2-, 3- 또는 4-페닐머캅토페닐기, 2-, 3- 또는 4-페닐머캅토벤질기, 2-, 3- 또는 4-페닐머캅토페네틸기, 벤질머캅토메틸기, 1- 또는 2-벤질머캅토에틸기, 1-, 2- 또는 3-벤질머캅토프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-벤질머캅토부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-벤질머캅토펜틸기, 2-, 3- 또는 4-벤질머캅토페닐기, 2-, 3- 또는 4-벤질머캅토벤질기, 2-, 3- 또는 4-벤질머캅토페네틸기, 트릴머캅토메틸기, 1- 또는 2-트릴머캅토에틸기, 1-, 2- 또는 3-트릴머캅토프로필기, 1-, 2-, 3- 또는 4-트릴머캅토부틸기, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-트릴머캅토펜틸기, 2-, 3- 또는 4-트릴머캅토페닐기, 2-, 3- 또는 4-트릴머캅토벤질기, 2-, 3- 또는 4-트릴머캅토페네틸기, 아세틸티오에틸기 등을 들 수 있다.

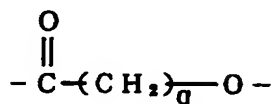
화합식 I에 있어서의 옥시에틸렌 세그먼트에 추가하여, 또 하나의 세그먼트를 구성하는 Y는 화합식



의 α-하이드록시산(여기서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다)을 2분자 탈수하여 생기는 환상 디에스테르로부터 유도되는 기이다. 이 환상 디에스테르는 동일하거나 상이한 α-하이드록시산으로부터 형성된 것이어도 좋지만, 바람직하게는 동일한 α-하이드록시산 2분자에 유래하는 것이다. 특히 바람직하게는, Y의 R

¹ 및 R²가 동시에 수소원자를 나타내거나, 동시에 메틸기를 나타내는 것이다.

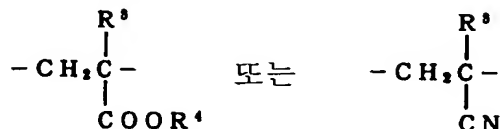
또한, Y는 화학식



의 락톤, 구체적으로는, α-락톤, β-락톤, γ-락톤, δ-락톤 또는 ε-락톤으로부터 유도된 기(여기서, q는 2 내지 5의 정수를 나타낸다)일 수 있다.

이들 중, q가 정수 4(γ-락톤 유래) 및 정수 5(δ-락톤 유래)인 것이 바람직하다.

그리고 또한, Y는 화학식



의 (메트)아크릴산 에스테르 또는 (메트)아크릴로니트릴로부터 유도된 기(여기서, R³은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁴는, 경우에 따라, 보호될 수 있는 수산기로 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타낸다)일 수 있다.

R⁴는 구체적인 것으로서는, 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, tert-부틸, 2-트리메틸실록시에틸, 2-(tert-부틸디메틸실록시에틸) 및 2-하이드록시에틸을 들 수 있다. 또한, (메트)아크릴산 및 (메트)아크릴로니트릴은 메타크릴산 또는 아크릴산 및 메타크릴로니트릴 또는 아크릴로니트릴을 나타내는 것으로서 사용하고 있다.

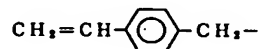
화학식 I의 세그먼트 옥시에틸렌은, m이 정수 2 내지 10,000 중의 임의의 수일 수 있고, 더우기 본 발명의 제조방법에 따르면, 이탈 음이온 중합의 개시제 (X-O⁻M⁺)에 대한 에틸렌 옥사이드의 사용량을 조정함으로써, 거의 단분산성[또는 일봉성(一峰性)]의 희망하는 m값을 갖는 세그먼트로 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 블록 중합체는 생물학적 합성 재료에 제공하는데 순조롭고, 상기 m값은, 구체적인 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다.

마찬가지로, 세그먼트 Y도 n이 정수 2 내지 10,000 중, 분자량 분포가 극히 좁고, 원하는 n수로 이루어지는 것을 제공할 수 있다.

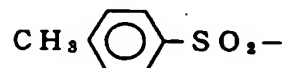
화학식 I에 있어서의 Z는, 상기 블록 중합체의 α-말단에 대한 또 하나의 말단(이하, 편의상, ω-말단이라 한다: 화학식 I의 구조상, 우측 말단에 상당한다)의 관능기이다.

이론상, 화학식 II의 리빙 블록 중합체의 ω-말단의 음이온 부분에 대한 구전자(求電子) 치환반응에 의해, Z 부분으로서 어떠한 관능기도 도입 가능하지만, 본 발명의 목적상, 생체적 합성을 향상시키거나 또는 또 다른 반응에 이용할 수 있는 기가 바람직하다.

따라서, 화학식 I의 기 Z로서는, 수소원자(특히, Y가 락티드 또는 락톤에 유래하는 경우에는, 수산기를 형성한다), 아크릴로일기(CH₂=CH-CO-), 메타크릴로일기(CH₂=C(CH₃)-CO-), 비닐벤질기(



), 아릴기(CH₂=CH-CH₂-), 카복실기 또는 이의 에스테르기를 갖는 알킬기, 예를 들면, 에틸옥시카보닐메틸기(C₂H₅OCOCH₂-), 메틸옥시카보닐메틸기(CH₃OCOCH₂-), 카복시메틸기(HOOC-CH₂-), 에틸옥시카보닐메틸기(C₂H₅O COCH₂-), 카복시메틸기(HOOC-CH₂CH₂-) 등, 알데히드 또는 이의 아세탈기를 갖는 알킬기, 예를 들면, 포르말에탄(OCH-CH₂ CH₂-), 3, 3-디메톡시프로판((CH₃O)₂CHCH₂ CH₂-) 등, 파라톨루엔설폰닐기(





), 머캅토기, 할로겐 원자, 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 경우에 따라, 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 일치환되거나 이치환된 알킬기, 예를 들면, 2-아미노에틸, N-메틸-2-아미노에틸, N, N-디메틸-2-아미노에틸 등을 들 수 있다. 또한, 상기의 머캅토기 이후의 기는, Y의 세그먼트가 락티드 또는 락톤 유래인 경우에 취할 수 있는 기이다. Y의 세그먼트가, (메트)아크릴산 에스테르 또는 (메트)아크릴로니트릴에 유래하는 경우에는, 화학식 II의 리빙 블록 중합체의 ω-말단에, 예를 들면, 에틸렌 옥사이드를 부가시켜, 2-하이드록시에틸기를 형성시킨 후, 수산기를 통해, 상기 머캅토기, 할로겐 원자, 경우에 따라, 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 일치환되거나 이치환된 알킬기를 유입할 수 있다.

이상 각 기(또는 세그먼트)가 조합되어 구성하는 본 발명에 따른 블록 중합체의 전형적인 것으로서는, 하기 표의 것을 들 수 있다.

화학식 I



(여기서, m 및 n은 각각 정수 2 내지 10,000의 범위 내에서 임의의 수를 취한다)

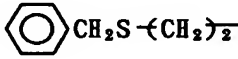
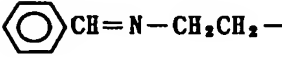
화합물 NO.	X	Y	Z
1	 $CH=N-CH_2CH_2-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -CCHOCCHO- \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	H
2	$H_2N-CH_2CH_2-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -CCHOCCHO- \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	H
3	 $CH=N-CH_2CH_2-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -CCHOCCHO- \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CC=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$
4	$H_2N-CH_2CH_2-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -CCHOCCHO- \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CC=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$
5	$NC-(CH_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -CCHOCCHO- \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	H
6	$NC-(CH_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -CCHOCCHO- \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CC=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$

화합물 NO.	X	Y	Z
7	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \end{array}$
8	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{O}- \end{array}$	H
9	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
10	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \end{array}$
11	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	H
12	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
13	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \end{array}$
14	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{O}- \end{array}$	H

화합물 NO.	X	Y	Z
15	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
16	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \end{array}$
17	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{SO}_2 \text{ } \langle \bigcirc \rangle \text{CH}_3$
18	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CO}-\text{Bu}(\text{t}) \end{array}$
19	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$
20	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{SO}_2 \text{ } \langle \bigcirc \rangle \text{CH}_3$
21	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CO}-\text{Bu}(\text{t}) \end{array}$
22	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

NO.	X	Y	Z
23	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	H
24	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
25	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
26	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	H
27	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
28	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
29	$\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Bu}(\text{t}) \end{array}$	H

화합물 NO.	X	Y	Z
30	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	H
31	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \end{array}$
32	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CCH}=\text{CH}_2 \end{array}$
33	$\text{Bu(t)OC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	H
34	$\text{Bu(t)OC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
35	$\text{HOC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	H
36	$\text{HOC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{CCHOCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

화합물 NO.	X	Y	Z
37		$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	H
38	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{CCHOCCCHO}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	H
39		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{Bu(t)} \end{array}$	
40	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	H

상기 표에서, Bu(t)는 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 이다.

이상 본 발명에서 제공되는 블록 공중합체는, 반응식 1에 따라 효율 좋게 제조할 수 있다.

화학식] 상기 반응식 1에서, Xa, X, M⁺, Y, Ya 및 Z는 위에서 정의한 바와 같고, Z'는 구핵시약(求核試藥) 유래의 잔기이다.

(A)로부터 화학식 II까지의 반응중합반응은 개시제(A)를 비양성자성 용매로 희석하여, 에틸렌 옥사이드, 소수성 단량체(세그먼트 Y 유도성 단량체)의 순서대로 반응계에 가하여 중합시킨다. 비양성자성 용매로서는 벤젠, 톨루엔, 헥산, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등이 사용된다. 개시제 농도는 0.1 내지 95중량%, 바람직하게는 1 내지 70중량%로 하고, 2 내지 5중량%로 하는 것이 가장 바람직하다. 개시제와 에틸렌 옥사이드와의 비는, 달성하여야 할 희망하는 m값에 따라서 임의의 비율로 중합 가능하지만 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 10,000, 보다 바람직하게는 1 : 1,000으로 하고, 1 : 200으로 하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 개시제에 대한 소수성 단량체의 비도 또한, 달성하여야 할 원하는 n값에 따라서 임의의 비율로 할 수 있지만, 바람직하게는 1 : 1 내지 1 : 10,000, 보다 바람직하게는 1 : 1,000으로 하고, 1 : 200으로 하는 것이 가장 바람직하다. 반응 용기는 내압 유리관 또는 오토 클레이브 중에서 행하는 것이 바람직하다. 반응 온도는 -50°C 내지 150°C 가 바람직하고, 0°C 내지 100°C 로 하고, 30°C 내지 50°C 로 행하는 것이 가장 바람직하다. 반응 압력은 0.1 내지 10kgf/cm

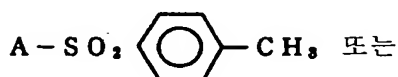
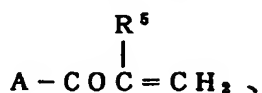
2G 가 바람직하고, 1 내지 2kgf/cm²G가 보다 바람직하다. 반응시간은 에틸렌 옥사이드에 대하여 통상 0.01 내지 200시간, 1 내지 100시간이 보다 바람직하고, 가장 바람직하게는 20 내지 50시간 반응시킨 후, 소수성 단량체를 반응계에 가하고, 또한 0.01 내지 200시간, 보다 바람직하게는, 1 내지 100시간, 가장 바람직하게는 20 내지 50

시간 반응시키는 것이 바람직하다.

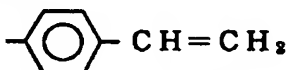
이렇게 하여 수득한 리빙 블록 중합체(II)는 개시제 말단(α -말단)에 보호된 관능기를 정량적으로 가지며, 다른 말단(ω -말단)에 알칼리 금속 알콕사이드를 갖는다. 화학식 II의 중합체를, 예를 들면, 산으로 처리하면 α -말단에 아미노기, 카복실기, 머캡토기 등의 관능기, ω -말단에 수산기를 갖는 블록 중합체가 수득된다(Y가 락티드 또는 락톤으로부터 유도된 경우). 이것은 화학식 I의 블록 중합체에 포함된다.

ω -말단에 여러가지의 관능기를 갖는 그 밖의 화학식 I의 중합체의 제조는, 화학식 II의 리빙 블록 중합체에 구전자제(求電子劑: 반응제)를 상기 반응계에 덧붙여 반응시키는 것에 의해 행한다.

구전자제로서는, 화학식



의 화합물(여기서, A는 활성 에스테르를 형성하는 기, 예를 들면, 염소, 브롬 등의 할로겐 원자 또는 산 무수물을 형성하는 부분이고, D는 염소, 브롬 또는 요오드이고, Q는 관능기를 함유하는 기, 예를 들면,



$-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ 등이다)을 들 수 있다. 한정되는 것은 아니지만, 구전자제의 구체적인 것으로서는, 아크릴산 클로라이드, 아크릴산 무수물, 아크릴산, 메타크릴산 클로라이드, 메타크릴산 무수물, 메타크릴산, 비닐벤질 클로라이드, 비닐벤질 브로마이드, 아릴 클로라이드, 아릴 브로마이드, 아릴 요오드, 파라톨루엔산 클로라이드, 클로로아세트산 에틸, 브로모아세트산 에틸, 2-클로로프로피온산 에틸, 3, 3-디메톡시프로필 브로마이드 등을 들 수 있다.

Z가 파라톨루엔설폰닐기이고, 세그먼트 Y가 글리콜라이드 또는 락톤에 유래하는 경우는, 파라톨루엔 설폰산에 의해서 활성화된 ω -말단에 구핵시약을 반응시켜, 구핵치환을 행함으로써 또한 별도의 관능기를 도입할 수 있다. 이것들의 반응은, 각각 일상법에 의해서 행할 수 있다. 상기 구핵시약의 구체적인 것으로는, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 수황화나트륨, 수황화칼륨, 나트륨 2-아미노에톡사이드, 칼륨 2-아미노에톡사이드, 할로겐 등을 들 수 있다.

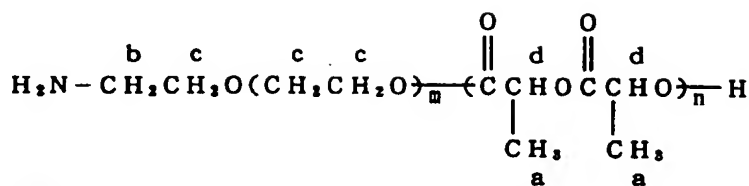
이상에 의해, 수득한 화학식 I의 블록 중합체는, 필요에 따라, X 부분에서의 보호기 및/또는 Z 부분에서의 보호기(에스테르기 등)를 그 자체가 이미 공지되어 있는 가수분해 반응 또는 환원 또는 접촉 수소화 반응에 의해 이탈시킬 수 있다. 이렇게 하여, α -말단 및/또는 ω -말단의 관능기가 유리된 상태의 화학식 I의 블록 중합체를 제공할 수 있다.

화학식 I의 블록 중합체는, 분자 중에 친수성 세그먼트 및 소수성 세그먼트를 함유하기 때문에, 세그먼트의 종류 또는 분자량 등을 적당히 선택하는 것에 따라, 친수성 및 소수성의 밸런스를 적절히 조절할 수 있다. 따라서, 화학식 I의 블록 중합체는 용매 중에서 고분자 미셀을 형성할 수 있다.

블록 중합체(I)를 구성성분으로 하는 고분자 미셀을 제조하기 위해서는, 가온 처리, 초음파 조사 처리, 유기 용매 처리 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 조합하여 사용된다. 가온처리는 블록 중합체(I)의 1 종류 또는 2 종류 이상의 혼합물을 물에 용해시켜, 30℃ 내지 100℃의 온도로 제조한다. 초음파 조사 처리는 블록 중합체(I)의 1 종류 또는 2 종류 이상의 혼합물을 물에 용해시켜, 1W 내지 20W, 바람직하게는 2W 내지 4W의 범위에서 1초 내지 24시간, 보다 바람직하게는 30분 내지 10시간 동안 행하고, 2 내지 4시간 동안 행하는 것이 가장 바람직하다. 유기 용매 처리는 블록 중합체(I)의 1 종류 또는 2 종류 이상의 혼합물을 유기 용매에 용해시켜, 그 용액을 물에 분산시킨 후, 유기 용매를 증발시킨다. 유기 용매로서는 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 클로로포름, 벤젠, 톨루엔, 디메틸 설폰사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 염화메틸렌 등이 사용된다. 유기 용매에 대하여 물은 임의의 비율로 사용할 수 있지만, 1 내지 100배, 바람직하게는 1 내지 10배, 보다 바람직하게는 5 내지 20배의 비율이 바람직하다. 제조온도는 0℃ 내지 100℃가 좋고, 바람직하게는 5℃ 내지 25℃가 바람직하다. 이러한 방법은 투석법을 이용할 수 있다.

이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 이러한 실시예는 본 발명의 범위를 조금도 한정하는 것은 아니다.

실시예 1 : 화학식



의 중합체의 제조반응 용기에 테트라하이드로푸란(THF) 20ml, 2-벤잘이미노에탄올 0.15g 및 칼륨나프탈렌의 0.5 mol/L-THF 용액 2ml를 가하고, 아르곤 분위기 하에서 3분 동안 교반한 다음, 2-벤잘이미노에탄올의 칼륨화물(칼륨-2-벤잘이미노에톡사이드)을 생성시킨다.

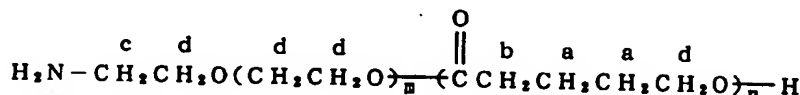
이 용액에 에틸렌 옥사이드 8.8g을 가하고 1기압, 실온하에 교반한다. 2일 동안 반응시킨 후, 이 반응액에 락티드 7.2g을 가하여 1시간 동안 추가로 교반한다. 반응 용액을 감압 유거한 후, 1N 염산 50ml를 가하고, 실온 하에 2시간 동안 교반하여 보호기를 제거한 후, 냉 프로판올에 부어, 생성된 중합체를 침전시킨다. 원심분리로 수득한 침전물을 벤젠으로부터의 동결건조시켜 정제한다. 수득량은 15.0g(94%)이다. 겔 투과 크로마토그래피하여 수득한 중합체는 일물성(一峰性)이고, 중합체의 분자량은 약 15000이다.

수득한 중합체의 중클로로포름 중에서의 양성자 핵자기 공명 스펙트럼에서, 이 중합체는 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO)와 폴리락티드(PL) 단위를 둘 다 가지며, α -말단에 아미노기, ω -말단에 수산기를 정량적으로 갖는 헤테로 텔레케릭 올리고머인 것이 확인된다. 이 스펙트럼의 적분비로부터 구한 블록 중합체의 쇠 길이는 PEO가 약 9,000, PL이 약 7,000이다.

양성자 핵자기 공명 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

¹H-NMR(DMSO), δ(ppm): 1.6(a; 294H), 2.8(b; 2H), 3.6(c; 820H), 5.2(d; 98H) (여기서, a 내지 c는 상기 화학식에 나타난 수소원자에 대응하고, 이하 동일하다)

실시예 2 : 화학식



의 중합체의 제조 반응 용기에 THF 20ml, 2-벤잘이미노에탄올 0.15g 및 칼륨나프탈렌의 0.5mol/L-THF 용액 2ml를 가하고, 아르곤 분위기 하에서 3분 동안 교반하여, 2-벤잘이미노에탄올의 칼륨화물(칼륨 2-벤잘이미노에톡사이드)을 생성시킨다.

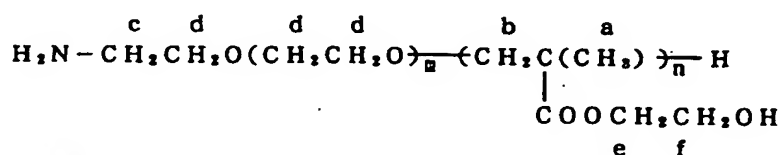
이 용액에 에틸렌 옥사이드 8.8g을 가하고 1기압, 실온하에 교반한다. 2일 동안 반응시킨 후, 이 반응액에 δ-발레로락톤 5.0g을 가하여 1시간 동안 추가로 교반한다. 반응 용매를 감압 제거한 후, 1N 염산 50ml를 가하고, 실온하에 2시간 동안 교반하여 보호기를 제거한 후, 냉 프로판올에 부어, 생성된 중합체를 침전시킨다. 원심분리로 수득한 침전물을 벤젠으로부터 동결건조시켜 정제한다. 수득량은 12.5g(90%)이다. 겔 투과 크로마토그래피하여 수득한 중합체는 일불성이고, 중합체의 분자량은 약 14000이다.

수득한 중합체의 중수소화 클로로포름 중에서의 양성자 핵자기 공명 스펙트럼에서 이 중합체는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)와 폴리(δ -발레로락톤)(PVL) 단위를 둘 다 가지며, α -말단에 아미노기, ω -말단에 수산기를 정량적으로 갖는 헤테로텔레케릭 올리고머인 것이 확인된다. 이 스펙트럼의 적분비로부터 구한 블록 중합체의 쇄 길이는 PEO가 약 8,800, PVL이 약 5,200이다.

양성자 핵자기 공명 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

¹H-NMR(DMSO), δ(ppm): 1.7(a; 208H), 2.4(b; 104H), 2.8(c; 2H), 3.6(d; 904H)

실시예 3 : 화학식



의 중합체의 제조 반응 용기에 THF 20ml, 2-벤잘이미노에탄올 0.15g 및 칼륨나프탈렌의 0.5mol/L-THF 용액 2ml를 가하여, 아르곤 분위기 하에서 3분 동안 교반하여, 2-벤잘이미노에탄올의 칼륨화물(칼륨2-벤잘이미노에톡사이드)을 생성시킨다.

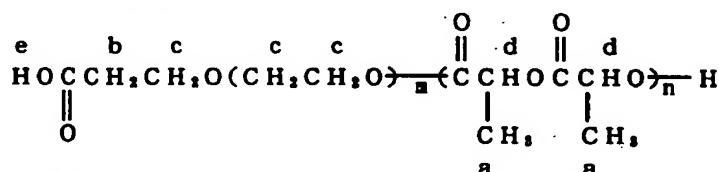
이 용액에 에틸렌 옥사이드 8.8g을 가하고 1기압, 실온하에 교반한다. 2일 동안 반응시킨 후, 이 반응액에 메타크릴산 2-(트리메틸실록시)에틸 10.0g을 가하고 1시간 동안 추가로 교반한다. 반응 용액을 감압 유거한 후, 1N 염산 50ml를 가하고, 실온 하에 2시간 동안 교반하여 보호기를 제거한 후, 냉 프로판올에 부어, 생성된 중합체를 침전시킨다. 원심분리로 수득한 침전물을 벤젠으로부터 동결건조시켜 정제한다. 수득량은 15.0g(96%)이다. 겔 투과 크로마토그래피하여 수득한 중합체는 일불성이고, 중합체의 분자량은 약 14000이다.

수득한 중합체의 중매탄을 중에서의 양성자 핵자기 공명 스펙트럼에서, 이 중합체는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)와 폴리(메타크릴산 2-하이드록시에틸)(PHEMA) 단위를 둘 다 가지며, α -말단에 아미노기를 갖는 헥테로텔레케릭 올리고머인 것이 확인된다. 이 스펙트럼의 적분비로부터 구한 블록 중합체의 쇄 길이는 PEO가 약 8.800, PHEMA가 약 7.000이다.

프로톤 핵자기 공명 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

¹H-NMR(DMSO), δ(ppm): 0.9 네지 1.3(a; 150H), 2.0(b; 100H), 2.8(c; 2H), 3.6(d; 800H), 3.8(e; 100H), 4.1(f; 100H)

실시예 4 : 화학식



의 중합체의 제조반응 용기에 THF 20ml, tert-부톡시카보닐에탄올 0.13g 및 칼륨나프탈렌의 0.5mol/L-THF 용액 2ml를 가하고, 아르곤 분위기 하에서 3분 동안 교반하고, tert-부톡시카보닐에탄올의 칼륨화물(칼륨 tert-부톡시카보닐에톡사이드)을 생성시킨다.

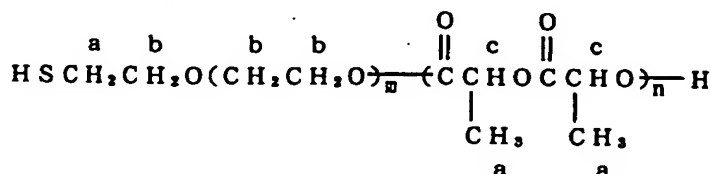
이 용액에 에틸렌 옥사이드 8.8g을 가하고 1기압, 실온하에 교반한다. 2일 동안 반응시킨 후, 이 반응액에 락티드 7.2g을 가하여 1시간 동안 추가로 교반한다. 반응 용매를 감압 제거한 후, 1N 염산 50ml를 가하고, 실온 하에 2시간 동안 교반하여 보호기를 제거한 후, 냉 프로판올에 부어, 생성된 중합체를 침전시킨다. 원심분리로 수득한 침전물은 벤젠으로부터 동결건조시켜 정제한다. 수득량은 14.0g(88%)이다. 겔 투과 크로마토 그래피하여 수득한 중합체는 일분성이고, 중합체의 분자량은 약 14000이다.

수득한 중합체의 중량분포를 중에서의 양성자 핵자기 공명 스펙트럼에서 이 중합체는 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO)와 폴리락티드(PL) 단위를 둘 다 가지며, α -말단에 카복실기, ω -말단에 수산기를 정량적으로 갖는 해테로 텔레케릭 올리고머인 것이 확인된다. 이 스펙트럼의 적분비로부터 구한 블록 중합체의 쇠 길이는 PEO가 약 8,000, PL이 약 6,000이다.

양성자 핵자기 공명 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

¹H-NMR(DMSO), δ(ppm): 1.6(a; 252H), 2.4(b; 2H), 3.6(c; 730H), 5.2(d; 84H), 9.8(e; 1H)

실시예 5 : 화학식



의 중합체의 제조반은 용기에 THF 20ml, 벤질티올 0.13g 및 칼륨나프탈렌의 0.5mol/L-THF 용액 2ml를 가하고, 아르곤 분위기 하에서 3분동안 교반하여, 벤질티올의 칼륨화물(벤질티올칼륨)을 생성시킨다.

이 용액에 에틸렌 옥사이드 8.8g을 가하고 1기압, 실온하에 교반한다. 2일 동안 반응시킨 후, 이 반응액에 락티드 7.2g을 가하고 1시간 동안 추가로 교반한다. 반응 용매를 감압 유기한 후, 수소화붕소나트륨 수용액 50ml를 가하고, 실온 하에 2시간 동안 교반하여 보호기를 제거한 후, 냉 프로판올에 부어, 생성된 중합체를 침전시킨다. 원심 분리로 수득한 침전물은 벤젠으로부터 중결건조시켜 정제한다. 수득량은 14.5g(91%)이다. 겔 투과 크로마토그래피하여 수득한 중합체는 일불성이고, 중합체의 분자량은 약 16,000이다.

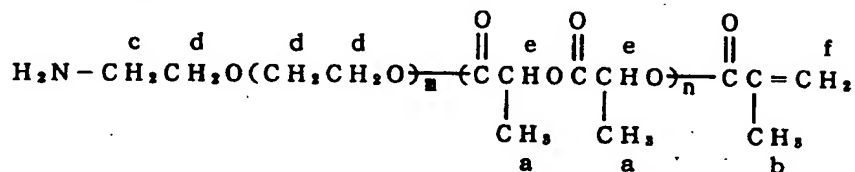
수득한 중합체의 중클로로포름 중에서의 양성자 핵자기 공명 스펙트럼으로부터, 이 중합체는 폴리에틸렌 옥사이드

드(PEO)와 폴리락티드(PL) 단위를 둘 다 가지며, α -말단에 머캡토기, ω -말단에 수산기를 정량적으로 갖는 헤테로텔레케릭 올리고머인 것이 확인된다.

양성자 핵자기 공명 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$, $\delta(\text{ppm})$: 1.6(a; 300H), 3.6(b; 800H), 5.2(c; 100H)

실시예 6 : 화학식



의 중합체의 제조반응 용기에 THF 20ml, 2-벤잘이미노에탄올 0.15g 및 칼륨나프탈렌의 0.5mol/L-THF 용액 2ml를 가하고, 아르곤 분위기 하에서 3분 동안 교반하여, 2-벤잘이미노에탄올의 칼륨화물(칼륨 2-벤잘이미노에톡사이드)을 생성시킨다.

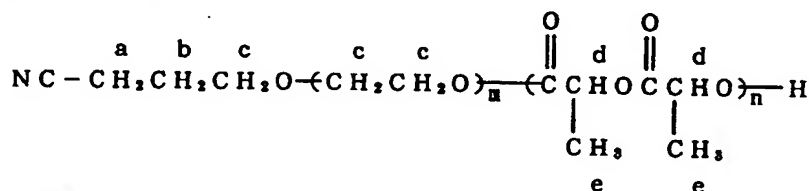
이 용액에 에틸렌 옥사이드 8.8g을 가하고, 1기압, 실온하에 교반한다. 2일 동안 반응시킨 후, 이 반응액에 락티드 7.2g을 가하여 1시간 동안 추가로 교반하고, 2ml의 무수 메타크릴산을 가하고, 추가로 1시간 동안 반응시킨다. 반응 후, 용매를 감압 유거한 후, 0.1N 염산 50ml를 가하고, 실온 하에 2시간 동안 교반하여 보호기를 제거한다. 정제한 중합체는 냉 프로판올에 부어, 생성된 중합체를 침전시킨다. 원심분리로 수득한 침전물을 벤젠으로부터 동결건조시켜 정제한다. 수득량은 14.0g(88%)이다. 겔 투과 크로마토그래피하여 수득한 중합체는 일봉성이고, 중합체의 분자량은 약 15,000이다.

수득한 중합체의 중클로로포름 중에서의 양성자 핵자기 공명 스펙트럼에서, 이 중합체는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)와 폴리락티드(PL) 단위를 둘 다 가지며, α -말단에 아미노기, ω -말단에 메타크릴로일기를 정량적으로 갖는 헤테로텔레케릭 올리고머인 것이 확인된다. 이 스펙트럼의 적분비로부터 블록 중합체의 쇠 길이는 PEO가 약 8,800, PL이 약 6,800이다.

양성자 핵자기 공명 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$, $\delta(\text{ppm})$: 1.6(a; 283H), 1.9(b; 3H), 2.8(c; 2H), 3.6(d; 800H), 5.2(e; 94H), 5.7, 6.2(f; 2H)

실시예 7 : 화학식



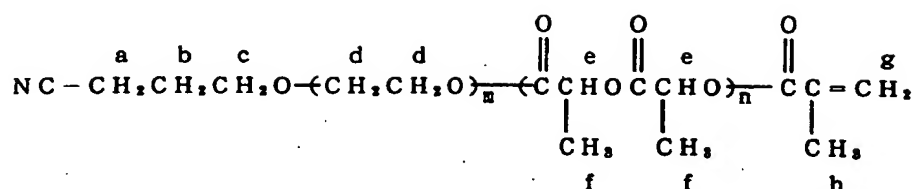
의 중합체의 제조반응 용기에 THF 20ml, 아세트니트릴 0.04g 및 칼륨나프탈렌의 0.5mol/L-THF 용액 2ml를 가하고, 아르곤 분위기 하에서 3분 동안 교반하여, 시아노메틸칼륨을 생성시킨다.

이 용액에 에틸렌 옥사이드 4.4g을 가하고 1기압, 실온 하에 교반한다. 2일 동안 반응시킨 후, 이 반응액에 락티드 7.2g을 가하여, 추가로 1시간 동안 반응시킨다. 반응 용매를 감압 유거한 후, 냉 프로판올에 부어, 생성된 중합체를 침전시킨다. 원심분리로 수득한 침전물을 벤젠으로부터 동결건조시켜 정제한다. 수득량은 11.0g(95%)이다. 겔 투과 크로마토그래피하여 수득한 중합체는 일봉성이고, 중합체의 분자량은 약 11,000이다.

양성자 핵자기 공명 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta(\text{ppm})$: 2.4(a; 2H), 1.8(b; 2H), 3.6(c; 400H), 5.2(d; 50H), 1.6(e; 150H)

실시예 8 : 화학식



의 중합체의 제조반응 용기에 THF 20ml, 아세트니트릴 0.04g 및 칼륨나프탈렌의 0.5mol/L-THF 용액 2ml를 가하고, 아르곤 분위기 하에 3분 동안 교반하여, 시아노메틸칼륨을 생성시킨다. 이 용액에 에틸렌 옥사이드 4.4g을 가하여, 1기압, 실온 하에 교반한다. 2일 동안 반응시킨 후, 이 용액에 락티드 7.2g을 가하여, 추가로 1시간 동안 반응시킨다.

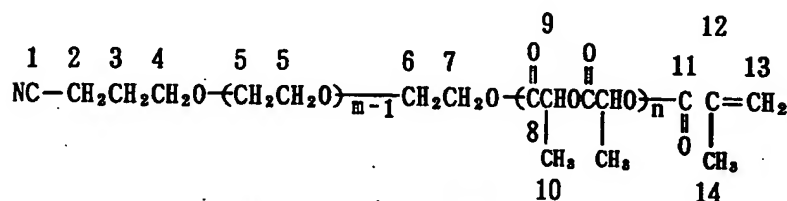
여기에 무수 메타크릴산 10g을 가하고 실온 하에 추가로 2시간 동안 반응시킨다. 반응 용매를 감압 유거한 후, 냉 프로판올에 부어, 생성된 중합체를 침전시킨다. 원심분리로 수득한 침전물을 벤젠으로부터 동결건조시켜 정제한다. 수득량은 10.5g(91%)이다. 겔 투과 크로마토그래피하여 수득한 중합체는 일봉성이고, 중합체의 분자량은 약 11,000이다.

양성자 및 탄소 핵자기 공명 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

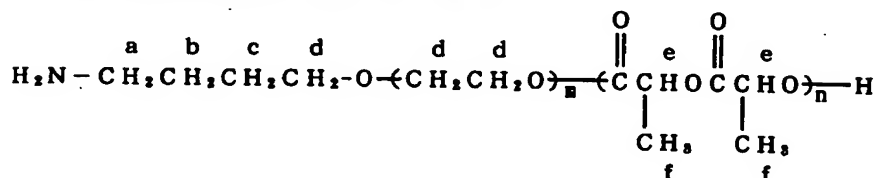
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta(\text{ppm})$: 1.6(f; 150H), 1.8(b; 2H), 1.9(h; 3H), 2.4(a; 2H), 3.6(c,d; 400H), 5.2(e; 50H), 5.6, 6.2(g; 2H)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta(\text{ppm})$: 13.9(2)*, 16.5(10), 18.0(8), 25.2(3), 64.2(7), 69.2(9), 68.8(4), 70.0(5,6), 119.4(1), 126.5(13), 135.2(12), 169.5(8,11)

[* () 안은, 화학식



에 나타낸 탄소에 대응한다] 실시예 9 : 화학식



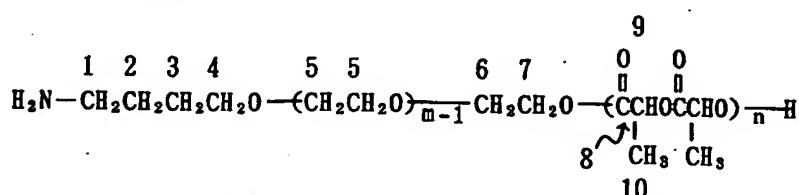
의 중합체의 제조 실시예 7에서 수득한 중합체 200mg을 암모니아 포화 메탄올 40ml에 용해시키고, 라니 Ni-W2 0.5g을 사용하여, 25°C, 35기압에서 수소 첨가한다. 1시간 후, 반응 용매를 감압 유거하여, 냉 프로판올로 중합체를 회수한다. 벤젠으로부터 동결건조시켜 수득한 중합체의 수득량은 180mg(90%)이다. 겔 투과 크로마토그래피하여 수득한 중합체는 일봉성이고, 분자량은 약 11,000이다.

양성자 및 탄소 핵자기 공명 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta(\text{ppm})$: 1.6(b, f; 150H), 1.8(c; 2H), 2.7(a; 2H), 3.6(d; 400H), 5.2(e; 50H)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta(\text{ppm})$: 16.5(10)*, 25.1(3), 26.4(2), 40.9(1), 64.2(7), 68.8(4), 69.2(9), 70.0(5, 6), 169.4(8)

[* () 안은, 화학식



에 나타낸 탄소에 대응한다] 실시예 10 : 고분자 미셀의 제조실시예 1에서 수득한 블록 중합체 샘플 50mg을, 물

또는 적당한 완충 용액에 0.01 내지 0.1%(w/v)가 되도록 용해시킨다. 용액 중의 미셀 형성을 동적 광산란에 의한 입도 분포 측정에 의해 확인한 바, 평균 입자 직경이 30nm인 단일 고분자 미셀의 형성이 확인된다. 고분자 미셀의 임계 미셀 농도는 10mg/L이다. 고분자 미셀은 구조 해석의 결과, 미셀 표면에 1급 아미노기를 갖는 신규 고분자 미셀이다.

실시에 11 : 고분자 미셀의 제조실시에 4에서 수득한 블록 중합체 샘플 50mg을, 물 또는 적당한 완충 용액에 0.01 내지 0.1%(w/v)가 되도록 용해시킨다. 용액 중의 미셀 형성을 동적 광산란에 의한 입도 분포 측정에 의해 확인한 바, 평균 입자 직경이 28nm인 단일 고분자 미셀의 형성이 확인된다. 고분자 미셀의 임계 미셀 농도는 11mg/L이다. 고분자 미셀은 구조 해석의 결과, 미셀 표면에 카복실기를 갖는 신규 고분자 미셀이다.

실시에 12 : 고분자 미셀의 제조실시에 6에서 수득한 블록 중합체 샘플 50mg을, 물 또는 적당한 완충 용액에 0.1%(w/v)가 되도록 용해시킨다. 용액 중의 미셀 형성을 동적 광산란에 의한 입도 분포 측정에 의해 확인한 바, 평균 입자 직경이 30nm인 단일 고분자 미셀의 형성이 확인된다. 고분자 미셀의 임계 미셀 농도는 10mg/L이다. 미셀 용액에 0.01g의 과산화 벤조일을 가용화시켜, 80℃에서 5시간 동안 반응시킨다. 반응 후, 분획 분자량 12000의 멤브레인 필터(membrane filter)로 물에 대하여 투석한 후 동적 광산란에 의한 입도 분포 측정에 의해 확인한 바, 미셀의 평균 입자 직경은 30 nm로 반응전과 변화가 없다. 도데실 황산을 첨가해도 미셀 직경은 변화하지 않고, 미셀이 효율적으로 가교하고 있는 것이 확인된다. 고분자 미셀은 구조 해석의 결과, 미셀 표면에 아미노기를 갖는 가교형 신규 고분자 미셀이다.

산업상이용가능성

본 발명에 따르는 블록 중합체는, 양쪽 말단에 아미노기, 카복실기, 수산기, 머캅토기 등의 단백질을 구비하는 관능기를 가지며, 더우기, 또 다른 중합에 이용하는 것이 가능한 비닐기를 갖는 경우도 있다. 게다가, 분자 중의 친수성 및 소수성 밸런스도 적절히 조절하는 것이 가능하다. 따라서, 생물적 합성 재료의 제조 및 가공업 등에서 유리하게 이용할 수 있다.

또한, 상기 중합체로부터 제조할 수 있는 표면에 아미노기, 카복실기, 머캅토기 등의 관능기를 갖는 고분자 미셀 화합물은 1) 미셀 내 핵에 약물 도입이 가능하고, 2) ω-말단 관능기에 의해 안정한 가교 미셀(나노스피어)을 제조할 수 있으며, 3) 표면 관능기가 수중에서 안정하고, 또한 아민이나 티올과 반응할 수 있기 때문에, 효율적으로 항체 등의 생체 분자를 미셀에 결합하는 것이 가능하다. 한편, 본 발명의 블록 중합체의 구성 세그먼트인 폴리옥시 에틸렌 쇠, 폴리글리콜산 및 폴리락톤 어느것도 생체 내에서 분해되는 것이 공지되어 있고, 고분자 미셀 표면의 전하를 자유롭게 바꾸는 것이 가능하다. 이러한 점으로부터, 본 발명에 의해 제공되는 표면에 관능기를 갖는 고분자 미셀 화합물은 i) 표적 지향성을 갖는 약물 전달용 담체나 ii) 진단용 나노스피어 등, 의약품 등에서의 응용을 기대할 수 있다.

따라서, 또한 의료 분야에서의 이용 가능성도 존재한다.

(57)청구의 범위

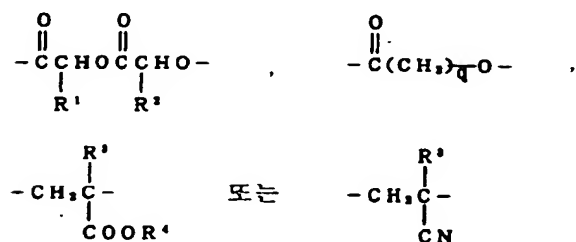
청구항1

화학식 I의 블록 중합체.

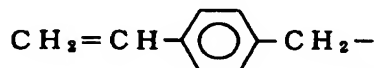
화학식 1



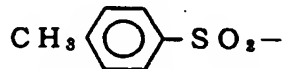
상기 화학식 I에서, X는, 경우에 따라, 1 또는 2개의 아미노 보호기에 의해 차단된 아미노기, 카복시 보호기에 의해 차단된 카복실기 및 머캅토 보호기에 의해 차단된 머캅토기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환기를 갖는 탄소 수 1 내지 10의 알킬기, 또는 상기 치환기를 벤젠 환에 갖는 페닐기 또는 페닐알킬기를 나타내고, Y는 화학식



의 반복 단위(여기서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고, R^3 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내며, R^4 는, 경우에 따라, 보호될 수 있는 수산기로 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고, q 는 2 내지 5의 정수이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 기이며, Z 는, 수소원자, 아크릴로일기($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$), 메타크릴로일기($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$), 비닐벤질기(



), 아릴기($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 파라톨루엔설폰닐기(



), 머캅토기, 경우에 따라, 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 일치환되거나 이치환된 아미노기를 갖는 알킬기, 카복실기 또는 이의 에스테르기를 갖는 알킬기, 알데히드 또는 이의 아세탈기를 갖는 알킬기 및 할로겐 원자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 관능기를 나타내고, m 및 n 은 독립적으로 2 내지 10,000의 정수이다.

청구항2

제1항에 있어서, X 가 보호기에 의해서 차단되어 있지 않은 아미노기, 카복실기 또는 머캅토기를 치환기로서 갖는 기인 블록 중합체.

청구항3

제1항에 있어서, X 가 탄소수 1 내지 5의 알콕시카보닐기, 벤젠 환이 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는, 경우에 따라, 할로겐 원자에 의해 치환된 벤질리덴기, 및 탄소수 1 내지 3의 알킬기 및 페닐기로부터 선택된 기를 3개 갖는 실릴기 및 시아노기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 아미노 보호기에 의해 차단된 아미노기; 또는 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 벤질옥시기, 디페닐메톡시기, 트리페닐메톡시기 및 시아노기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 카복시 보호기에 의해 차단된 카복실기, 또는 페닐 및 벤질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 머캅토 보호기에 의해 차단된 머캅토기를 치환기로서 갖는 기인 블록 중합체.

청구항4

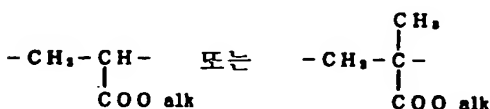
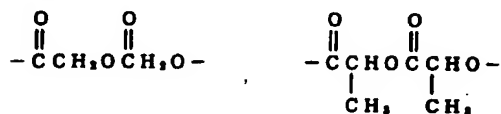
제1항에 있어서, X 가 벤질리덴기, 트리메틸실릴기 또는 시아노기인 아미노 보호기에 의해 차단된 아미노기 또는 tert-부톡시기인 카복실기를 치환기로서 갖는 기인 블록 중합체.

청구항5

제1항에 있어서, X 가 보호기에 의해 차단되어 있지 않은 아미노기 또는 카복실기를 치환기로서 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 블록 중합체.

청구항6

제1항에 있어서, Y 가 화학식



의 반복 단위(여기서, alk는, 경우에 따라, 수산기에 의해 치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다)인 블록 중합체.

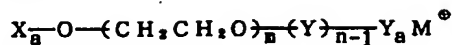
청구항7

제1항에 있어서, Z 가 수소원자, 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기인 블록 중합체.

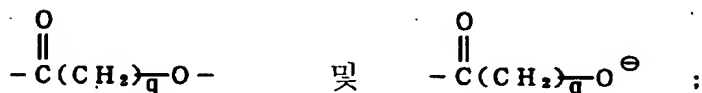
청구항8

화학식 II의 리빙 블록 중합체.

화학식 II



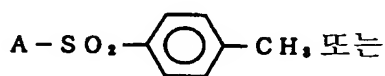
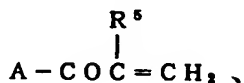
상기 화학식 II에서, X_a 는 1 또는 2개의 아미노 보호기에 의해 차단된 아미노기, 카복시 보호기에 의해 차단된 카복실기 및 머캅토 보호기에 의해 차단된 머캅토기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환기를 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 상기 치환기를 벤젠 환에 갖는 페닐기 또는 페닐알킬기를 나타내고, Y 및 Y_a 는 각각 화학식



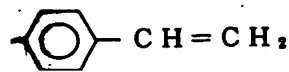
의 기(여기서, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고, R^3 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내며, R^4 는, 경우에 따라, 수산기에 의해 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고, q 는 2 내지 5의 정수이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 기이며, M^+ 는 리튬, 나트륨, 칼륨 및 세슘으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 알칼리 금속의 양이온을 나타내고, n 및 m 은 독립적으로 2 내지 10,000의 정수이다.

청구항9

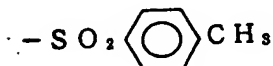
화학식 II의 리빙 블록 중합체를 불활성 용매 속에서 화학식



의 친전자제[여기서, A 는 활성 에스테르를 형성하는 기이고, D 는 염소, 브롬 또는 요오드이며, Q 는

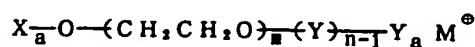


$-CH=CH_2$, $-COOC_2H_5$ 또는 $-CH_2CH_2(OCH_3)_2$ 이다]와 반응시키는 공정, 필요에 따라, Y_a 에 결합한 화학식



기를 상당하는 구핵시약(求核試藥)을 사용하여 머캅토기, 경우에 따라, 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 일치환되거나 이치환된 아미노기, 카복실기 또는 할로겐 원자로 전화(轉化)하는 공정, 그리고 필요에 따라, X_a 의 보호기를 이탈시키는 공정을 포함하는, 제1항에 따르는 블록 중합체의 제조방법.

화학식 II



상기 화학식 II에서, Xa는 1 또는 2개의 아미노 보호기에 의해 차단된 아미노기, 카복시 보호기에 의해 차단된 카복실기 및 머캅토 보호기에 의해 차단된 머캅토기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환기를 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 상기 치환기를 벤젠 환에 갖는 페닐기 또는 페닐 알킬기를 나타내고, Y 및 Ya는 각각 화학식



(여기서, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고, R³은 수소원자 또는 메틸기를 나타내며, R⁴는, 경우에 따라, 수산기에 의해 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타내고, q는 2 내지 5의 정수이다)의 기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 기이며, M⁺는 리튬, 나트륨, 칼륨 및 세슘으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 알칼리 금속의 양이온을 나타내고, n 및 m은 독립적으로 2 내지 10,000의 정수이다.

청구항10

제1항에 따르는 블록 중합체를 활성 성분으로서 포함하여 이루어진 고분자 미셀.